

## Method for making a low wear low friction coating on light metal objects

Patent number: DE10023122

Also published as:

Publication date: 2001-11-15

EP1154034 (A2)

Inventor: MARTIN DIETER (DE); MIELSCH GOETZ (DE); STOTHARD NIGEL (DE); ZIEGELE HOLGER (DE)

EP1154034 (A3)

Applicant: BAYERISCHE MOTOREN WERKE AG (DE)

Classification:

- International: C23C14/02; C23C28/00; C23C14/02; C23C28/00;  
(IPC1-7): C23C14/24; C23C14/34; C23C28/00

- european: C23C14/02B2; C23C14/02D; C23C28/00

Application number: DE20001023122 20000511

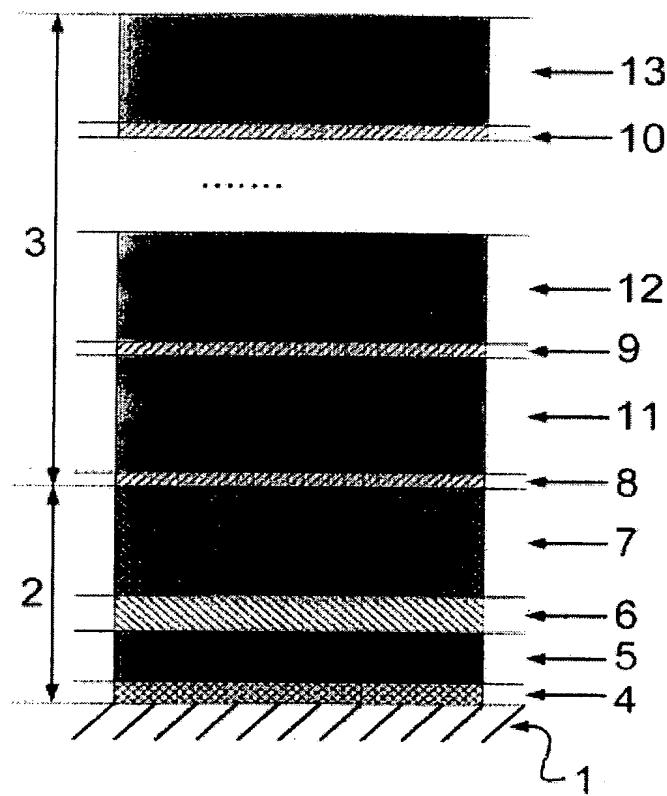
Priority number(s): DE20001023122 20000511

[Report a data error here](#)

Abstract not available for DE10023122

Abstract of corresponding document: **EP1154034**

Production of a coating on lightweight metal components comprises applying a first layer (2) made from a metal, metal carbide, metal nitride, metal carbonitride, metal boride and/or metal silicide on the component (1) by magnetron sputtering; and then applying a second layer (3) by laser-controlled vacuum arc discharge vaporizing. Preferred Features: The second layer consists of a metal layer (8) which borders the first layer. The coating has an outer deposited carbon layer (13). The metal of the metal layer and of the first layer is aluminum, titanium, tantalum, chromium, molybdenum or tungsten.



Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

THIS PAGE BLANK (USPTO)

BEST AVAILABLE COPY



⑯ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

⑯ Offenlegungsschrift  
⑯ DE 100 23 122 A 1

⑯ Int. Cl.<sup>7</sup>:  
**C 23 C 14/24**  
C 23 C 14/34  
C 23 C 28/00

⑯ Anmelder:  
Bayerische Motoren Werke AG, 80809 München,  
DE

⑯ Erfinder:  
Martin, Dieter, Dr., 85368 Wang, DE; Mielsch, Götz,  
80992 München, DE; Stothard, Nigel, Dr., 81927  
München, DE; Ziegele, Holger, 80992 München, DE

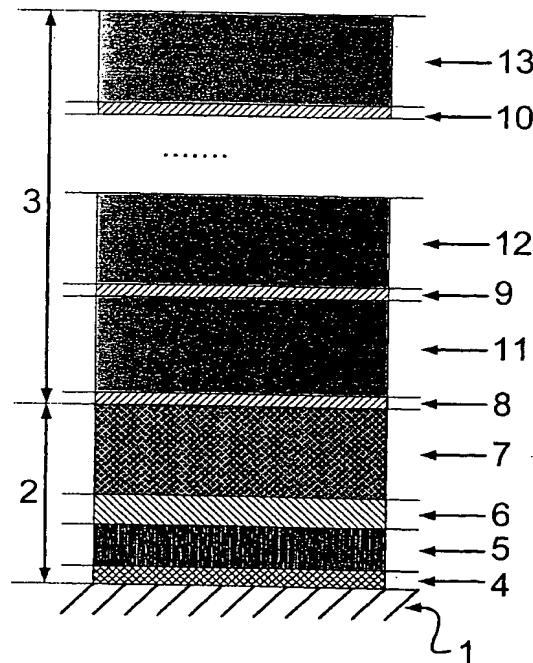
⑯ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht  
zu ziehende Druckschriften:

DE 196 28 102 A1  
US 52 40 904

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

⑯ Verfahren zur Herstellung einer verschleiß- und reibarmen Beschichtung auf Leichtmetallbauteilen

⑯ Zur Herstellung einer verschleiß- und reibarmen Beschichtung auf Leichtmetallbauteilen wird auf das Bauteil (1) eine erste Schicht (2) aus einem Metall, Metallcarbid, Metallnitrid, Metallcarbonitrid, Metallborid und/oder Metallsilicid durch Magnetronputtern und auf die erste, magnetrongesputterte Schicht (2) eine zweite Schicht (3) durch lasergesteuerte Vakuumbogenentladungsverdampfung aufgetragen, wobei die zweite Schicht (3) eine an die magnetrongesputterte Schicht (2) angrenzende Schicht mindestens eine äußere, zuletzt abgeschiedene Schicht (13) aus Kohlenstoff aufweist.



DE 100 23 122 A 1

DE 100 23 122 A 1

# DE 100 23 122 A 1

## Beschreibung

[0001] Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung einer verschleiß- und reibarmen Beschichtung auf Leichtmetallbauteilen durch physikalische Dampfphasen-Abscheidung (PVD).

5 [0002] Zur Herstellung verschleiß- und reibarmer Schichten auf Bauteilen, z. B. für den Motor, stehen unterschiedliche PVD-Verfahren zur Verfügung. So können z. B. das Magnetronputter-Verfahren und das lasergesteuerte Vakumbogenentladungsverdampfungsverfahren (Laser-Arc-Verfahren) eingesetzt werden.

[0003] Bei dem Magnetronputter-Verfahren wird zwischen einer ebenen Platte (auch Target genannt) und in der Regel dem Gehäuse der Vakumbeschichtungskammer eine elektrische Spannung angelegt. Wird die Vakumbeschichtungskammer mit Gas eines definierten Gesamtflusses durchströmt, so zündet vor dem Target ein Plasma. Ionen aus dem Plasma werden wegen des elektrischen Feldes auf das Target (Kathode) beschleunigt und schlagen aus diesem Atome heraus, die auf den gegenüber dem Target angeordneten Bauteilen kondensieren. Eine spezielle Anordnung von Magneten hinter dem Target steigert die Effizienz des Verfahrens. In einer Vakumbeschichtungskammer zum Magnetronputtern können z. B. vier jeweils um 90° versetzte Magnetrons montiert sein (Surface and Coatings Technology, 60 (1993) 525–530). Wenn die Targets aus Titan bestehen und als Prozeßgas zunächst Argon zugeführt wird, bildet sich auf dem Bauteil zuerst eine Titanschicht, bei Zufuhr von Stickstoff anschließend eine Titannitridschicht, bei Zufuhr eines Gemisches von Stickstoff und Acetylen oder anderen Kohlenwasserstoffgasen eine Titancarbonitridschicht und, wenn nur noch Acetylen oder andere Kohlenwasserstoffgase zugeführt werden. Hierbei werden freie Kohlenstoffvalenzen durch Wasserstoff abgesättigt.

10 [0004] Beim lasergesteuerten Vakumbogenentladungsverdampfungsverfahren (oder kurz; Laser-Arc-Verfahren) trifft ein gepulster Lichtstrahl aus einem Infrarotlaser durch eine Glasscheibe auf eine in einer Vakumanlage angeordnete, rotierende, aus einem leitfähigen Material bestehende Walze auf und induziert am Auftreffpunkt des Lasers auf die Walze ein Laserplasma, das durch einen Abstand von bis zu 50 mm von der Walze angeordneten Elektrode und eine elektrische Spannung zwischen Walze und Elektrode ein sog. Bogenplasma bildet. Hierdurch werden Atome aus der Walzenoberfläche ausgelöst, die im Bogenplasma nachionisiert werden. Diese Ionen erfahren im elektrischen Feld zwischen der Walze (Kathode) und der Elektrode (Anode) eine Beschleunigung und treffen anschließend auf die Bauteile in der Vakumbeschichtungskammer, die mit dem Walzenmaterial beschichtet werden sollen.

15 [0005] Zur Abscheidung von Mehrfachschichten können an die Vakumbeschichtungskammer mehrere Vorkammern mit jeweils einer Walze aus unterschiedlichem Material anschließbar sein, z. B. aus Aluminium oder Elektrodengraphit.

20 Eine solche Anlage ist in WO 98/02596 beschrieben.

[0006] Ferner ist es aus WO 98/02596 bekannt, bei der vorstehend beschriebenen Magnetronputter-Anlage mit vier jeweils um 90° versetzten Magnetrons ein Magnetron durch eine Quelle, zu ersetzen, die eine Kohlenstoffwalze für die lasergesteuerte Bogenentladungsverdampfung aufweist. Mit dem Magnetronputter-Prozess kann auf das in der Kammermitte rotierend angeordnete Substrat ein Schichtsystem aus Metallen, Metallnitriden, Metallcarbonitriden oder Metallcarbiden, wie z. B. Ti, TiN<sub>x</sub>, TiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub> oder TiC<sub>x</sub>-Einzelschichten aufgebracht werden. Anschließend wird durch lasergesteuerte Vakumbogenentladungsverdampfung mit der Kohlenstoffwalze eine amorphe Kohlenstoffschicht definiert einstellbarer Härte aufgebracht.

25 [0007] Während sich sowohl nach dem Magnetronputter-Verfahren wie nach dem lasergesteuerten Vakumbogenentladungsverdampfungsverfahren Stahlbauteile für tribologische Anwendungen erfolgreich beschichten lassen, war es bisher nicht möglich, Bauteile aus Leichtmetallen, wie Aluminium, Magnesium oder Titan oder deren Legierungen, mit verschleiß- und reibarmen Hartstoffsichten durch Magnetronputtern oder lasergesteuerte Vakumbogenentladungsverdampfung zu versehen, auch nicht durch ein anderes PVD- oder CVD(Chemical Vapor Deposition)-Verfahren. Das Hauptproblem besteht in einer zu geringen Stützwirkung des Leichtmetalls für die für tribologische Einsatzbedingungen notwendigen Schichten mit z. T. sehr hohen Härteverlusten bei niedrigen Schichteigenspannungen. Auf der anderen Seite ist man bemüht, insbesondere im Fahrzeugbau zunehmend Leichtmetallbauteile einzusetzen.

30 [0008] Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren bereitzustellen, mit dem Leichtmetallbauteile mit verschleiß- und reibarmen Hartstoffsichten versehen werden können.

[0009] Dies wird erfindungsgemäß mit dem im Anspruch 1 gekennzeichneten Verfahren erreicht. In den Unteransprüchen sind vorteilhafte Ausgestaltungen des erfindungsgemäßen Verfahrens wiedergegeben.

35 [0010] Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren können Leichtmetallbauteile mit einer Hartstoffsicht versehen werden, die tribologisch einwandfreie Eigenschaften aufweist, insbesondere eine einwandfreie Haftung, einen niedrigen Verschleißkoeffizienten und einen niedrigen Reibwert.

[0011] Unter Leichtmetallen sind dabei Metalle und Metallegierungen mit einer Dichte von weniger als 5 gcm<sup>-3</sup> zu verstehen (vgl. Römpps Chemie-Lexikon, 8. Auflage, Stichwort "Leichtmetalle"). Dazu gehören insbesondere Aluminium, Magnesium und Titan sowie deren Legierungen.

40 [0012] Nach der Erfindung werden zwei PVD-Verfahren kombiniert, um Leichtmetallbauteile zu beschichten. Das heißt, das Bauteil wird zuerst durch Magnetronputtern mit einer Hartstoffsicht aus einem Metall, Metallcarbid, Metallnitrid, Metallcarbonitrid, Metallborid und/oder Metallsilicid versehen. Auf diese erste, magnetrongesputterte Schicht wird dann durch lasergesteuerte Vakumbogenentladungsverdampfung eine zweite Schicht aufgetragen, die mindestens aus einer Kohlenstoffschicht besteht. Erfindungsgemäß kann zwischen magnetrongesputterter Schicht und Laser-Arc-Kohlenstoffschicht eine haftvermittelnde Metallschicht abgeschieden werden. Um den Schichtverschluß weiter zu minimieren können alternativ mehrere Laser-Arc-Kohlenstoffschichten mit dazwischenliegenden Metallschichten abgeschieden werden.

45 [0013] Während z. B. Stahlbauteile, die durch Magnetronputtern mit einer Hartstoffsicht versehen werden, einen geringen Reibwert aufweisen, besitzen Leichtmetallbauteile, die mit einer magnetrongesputterten Hartstoffsicht versehen sind, wegen des Schichtversagens bei geringen Belastungen einen wesentlich höheren Reibwert. Noch größer sind die Unterschiede bei durch lasergesteuerte Vakumbogenentladungsverdampfung aufgetragene Schichten, aus alternierenden Metall- und Kohlenstoffschichten mit einer Metallschicht als innerster an das Bauteil angrenzenden Schicht und

DE 100 23 122 A 1

einer Kohlenstoffsschicht außen. Hier zeichnen sich entsprechend beschichtete Stahlbauteile durch sehr niedrige Reibwerte und Verschleißkoeffizienten aus, während Leichtmetallbauteile, die mit einer durch lasergesteuerte Vakuumbogenentladungsverdampfung aufgebrachten Schicht aus alternierenden Metall- und Kohlenstoffsschichten mit einer Kohlenstoffsschicht außen einen völlig unbrauchbaren Reibwert und Verschleißkoeffizienten besitzen, bedingt durch das Schichtversagen wegen der fehlenden Stützwirkung des Substrats aus Leichtmetall.

[0014] Überraschenderweise wird jedoch auf Leichtmetallbauteilen dann eine Hartstoffschicht gebildet, die auch hinsichtlich des Reibwerts und des Verschleißkoeffizienten alle an mechanisch beanspruchte Bauteile zu stellenden Forderungen genügt, wenn, wie erfahrungsgemäß vorgesehen, auf das Leichtmetallbauteil erst eine magnetrongesputterte Schicht aus einem Metall, Metallcarbid, Metallnitrid, Metallcarbonitrid, Metallborid und/oder Metallsilicid und auf die magnetrongesputterte Schicht dann eine zweite Schicht durch lasergesteuerte Bogenentladungsverdampfung aufgetragen wird, die aus alternierenden Metall-Kohlenstoffschichten besteht, und zwar mit einer Metallschicht als innerster Schicht und einer Kohlenstoffschicht außen.

**[0015]** Dies ist möglicherweise darauf zurückzuführen, dass Leichtmetalle ein relativ weiches metallisches Grundmaterial bilden, das, wenn es z. B. durch lasergesteuerte Vakuumbogenentladungsverdampfung mit einer Hartstoffschicht versehen wird, schon bei relativ geringer Belastung zu einem Schichtversagen führt, da das Leichtmetall für eine unzureichende Stützwirkung sorgt; vergleichbar mit einer stark belasteten dünnen Glasplatte, die auf einer Gummiumunterlage ruht und bei Belastung bricht.

**[0016]** Die magnetrongesputterte Schicht der erfundungsgemäßen Schichtkombination besteht vorzugsweise aus mehreren Einzelschichten. Die innerste, an das Bauteil angrenzende Schicht wird vorzugsweise aus einer Metallschicht gebildet. Die sich daran anschließenden Schichten können eine Carbid-, Nitrid-, Carbonitrid-, Borid- oder Silicid-Schicht dieses Metalls sein. Beispielsweise kann sich an die Metallschicht eine Nitrid-, eine Carbonitrid- und eine Carbidschicht dieses Metalls in dieser Reihenfolge anschließen.

[0017] Als Metall wird vorzugsweise ein Metall der Gruppe IV-A des Periodensystems, wie Titan, oder der Gruppe VI-A wie Chrom, Molybdän oder Wolfram verwendet, ggf. auch ein Metall der Gruppe V-A, beispielsweise Tantal oder Niob, gegebenenfalls auch ein Metall der Gruppe IIIb, wie Aluminium.

[0018] Die magnetrongespultete Schicht kann mit einer Anlage hergestellt werden, wie sie in "Surface and Coating Technology", 60 (1993) 525-530 beschrieben ist. Die Targets werden durch eine Platte des aufzusputternden Metalls, beispielsweise Titan gebildet. Als Trägergas wird Argon oder ein anderes Prozeßgas verwendet.

[0019] Die Nitritschicht kann durch Zufuhr von Stickstoffgas in den Plasmareaktor gebildet werden. Die Ionen des Plasmas schlagen Metall – also beispielsweise Titanatome aus dem Target heraus, die zusammen mit den Stickstoffatomen oder -ionen des Plasmas das sich auf dem Bauteil abscheidende Metallnitrid bilden. Die Carbonitritschicht kann in gleicher Weise durch Zufuhr eines Gemisches aus Stickstoff und Acetylen oder einem anderen Kohlenwasserstoff, wie Methan, gebildet werden, die Carbindschicht nur durch Zufuhr des Kohlenwasserstoffs im Gemisch mit dem Prozeßgas.

[0020] Da die Zusammensetzung des Gases und damit des Plasmas kontinuierlich geändert werden kann, tritt auch

eine kontinuierliche Änderung in der Zusammensetzung der Schicht auf, es wird eine sogenannte Gradientenschicht abgeschieden. Das heißt, wenn eine Carbonitridschicht zwischen einer Nitrid- und einer Carbidschicht gebildet wird, nimmt der Stickstoffanteil in der Carbonitridschicht von der Nitridschicht zur Carbidschicht zunehmend ab.

[0021] Die Schichtdicke der magnetrongesputterten Schicht beträgt vorzugsweise 1 µm bis 20 µm. Unter 1 µm kommt die Oberflächenrauhigkeit des Bauteils zum Tragen, wodurch die magnetrongesputterte Schicht ihre Stützwirkung verliert. Über 20 µm wird keine weitere Verbesserung der tribologischen Eigenschaften erreicht. Besonders bevorzugt ist eine Schichtdicke der magnetrongesputterten Schicht von 2 µm bis 6 µm.

[0022] Die Reinigung der Bauteile vor dem Magnetronputtern kann mit Lösungsmitteln oder mit alkalischen Reinigungsmitteln im Ultraschallbad erfolgen. Zur Entfernung der sich auf den Bauteilen nach der chemischen Reinigung bildenden Oxidschicht wird nach Einbau der Bauteile in die Vakuumkammer in dieser ein Plasma zum Sputterreinigen der Bauteile gezündet.

[0023] Zur Abscheidung der ersten Schicht in der Magnetronsputter-Anlage kann an das oder die Targets eine Gleichspannung, ggf. auch eine gepulste Gleichspannung oder eine RF-Spannung angelegt werden.

[0024] Die lasergesteuerte Bogenentladungsverdampfung im Anschluss an das Magnetronputtern kann beispielsweise mit einer Anlage durchgeführt werden, wie sie in WO 98/02596 gezeigt und beschrieben ist. Die eine Walze ist dabei mit einem Metall versehen, um die wenigstens eine Metallschicht zu bilden, die andere mit Graphit, um die Kohlenstoffschicht zu bilden.

[0025] Zwar ist es möglich, eine Vakuumbeschichtungskammer zu verwenden, die wenigstens ein Target zum Magnetronputtern und wenigstens eine Vorkammer für die Graphitwalze zur lasergesteuerten Vakumbogenentladungsverdampfung nach dem Magetronputtern ohne Unterbrechung des Vakuums erlaubt. Falls das Magnetronputtern und die lasergesteuerte Bogenentladungsverdampfung jedoch in zwei getrennten Anlagen erfolgen, ist es zweckmäßig, die Oxidschicht, die sich beim Herausnehmen des mit dem Magnetronputterverfahren beschichteten Bauteils aus der Magnetronputter-Anlage bildet, vor der lasergesteuerten Vakumbogenentladungsverdampfung zu entfernen. Dazu wird die Anlage zur lasergesteuerten Vakumbogenentladungsverdampfung vorzugsweise mit einer Plasmastrahlquelle versehen, der Argon oder ein anderes Gas zugeführt wird, um ein Plasma zu bilden, das die Oberflächenoxidschicht beseitigt.

[0026] Das Metall zur Bildung der Metallschicht durch lasergesteuerte Vakuumbogenentladungsverdampfung ist vorzugsweise ein Metall der Gruppe III-B des Periodensystems, wie Aluminium, der Gruppe IV-A, wie Titan, der Gruppe V-A, wie Tantal oder Niob, oder der Gruppe VI-A, wie Chrom, Molybdän oder Wolfram.

[0027] Vorzugsweise besteht die durch lasergesteuerte Vakuumbogenentladungsverdampfung gebildete zweite Schicht aus mehreren abwechselnd angeordneten Metall- und Kohlenstoffsschichten, wobei die innerste, an die magnetrongesputzte Schicht angrenzende, durch lasergesteuerte Vakuumbogenentladungsverdampfung erzeugte Teilschicht eine Metallschicht und die äußerste Schicht eine Kohlenstoffsschicht ist.

[00028] Dabei können mehrere Metall- und Kunststoff-Schichten alternierend aufgebracht werden, insbesondere sind es 2 oder 3.

# DE 100 23 122 A 1

[0029] Die Dicke der einzelnen Metallschichten beträgt vorzugsweise maximal 100 nm, insbesondere 5 nm bis 30 nm, die der einzelnen Kohlenstoffschichten vorzugsweise 50 nm bis 1000 nm, insbesondere 200 nm bis 500 nm. Die Gesamtschichtdicke der durch lasergesteuerte Bogenentladungsverdampfung aufgebrachten Schicht beträgt vorzugsweise 100 nm bis 5  $\mu\text{m}$ , vorzugsweise 500 nm bis 2  $\mu\text{m}$ .

5 [0030] Durch die erfindungsgemäße Kombination einer Magnetronputter-Schicht mit einer lasergesteuerten Vakuumbogenentladungsverdampfungsschicht können verschleißfestere Schichten mit einem gegenüber einer Einzelbeschichtung nochmals erniedrigten Reibwert auf Leichtmetallen erzeugt werden. Die magnetrongesputterte Schicht dient dabei auf dem Leichtmetallbauteil als Stützschicht für die verschleißfestere lasergesteuerte Vakumbogenentladungsverdampfungsschicht. Die erfindungsgemäße Kombinationsschicht erlaubt so den Einsatz höherer Flächenpressungen. So kann 10 die kritische Last  $L_c$  beim Ritztest wesentlich erhöht werden. Wegen des geringeren Verschleißes der erfindungsgemäßen Kombinationsschicht wird die Lebensdauer von mechanisch beanspruchten Leichtmetallbauteilen wesentlich verlängert.

15 [0031] Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren können damit auch mechanisch beanspruchte Bauteile, die bisher nur aus Stahlwerkstoffen hergestellt werden konnten, aus Leichtmetall hergestellt werden, beispielsweise für Motoren, Getriebe oder Gleitlager. Damit kann insbesondere im Fahrzeugbau der Einsatz von Leichtmetallen wesentlich erweitert werden.

[0032] Nachstehend ist eine Ausführungsform der erfindungsgemäßen Beschichtung anhand der Zeichnung näher erläutert, deren einzige Figur schematisch einen Schnitt durch die Beschichtung zeigt.

20 [0033] Danach ist auf einem Bauteil 1 eine Schicht 2 durch Magnetronputtern aufgetragen, und auf die magnetrongesputterte Schicht 2 eine zweite Schicht 3 durch lasergesteuerte Vakumbogenentladungsverdampfung.

[0034] Die erste Schicht 2 besteht aus einer Metallschicht 4, z. B. Ti, Cr oder W sowie einer Nitridschicht 5, einer Carbonitrid-Teilschicht 6 und einer Carbid-Schicht 7 dieses Metalls. Die Metallkarbid-Teilschicht 7 wird durch eine Metall-a-C:H-Schicht mit Metallgradient gebildet, d. h. eine Schicht, in der der amorphe Kohlenstoffanteil gegenüber dem Metall nach außen zunimmt, wobei die freien C-Valenzen durch Wasserstoff abgesättigt sind.

25 [0035] Die zweite Schicht 3 besteht aus alternierenden Metallschichten 8, 9, 10, z. B. Al, Ti, Ta, Cr oder W, und Kohlenstoffschichten 11, 12, 13.

[0036] Die nachstehenden Beispiele dienen der weiteren Erläuterung der Erfindung.

## Beispiel 1

30 [0037] In einer Magnetronputter-Anlage gemäß dem erwähnten Artikel aus "Surface and Coatings Technology" mit vier um eine zylindrische Vakumbeschichtungskammer angeordneten Titan-Targets und einem rotierenden Substrathalter wurden scheibenförmige Probekörper aus einer Aluminiumlegierung als zu beschichtende Bauteile gegeben, die vorher mit Lösungsmitteln im Ultraschallbad gewaschen worden sind.

35 [0038] Die Probekörper werden dann im wesentlichen entsprechend dem erwähnten Artikel aus "Surface and Coating Technology" in dieser Anlage beschichtet. Das heißt, unter Zufuhr von Argon bei einem Druck von  $10^{-3}$  mbar wird an die Substrathalter eine Vorspannung von ca. -1000 V angelegt, um die Probekörper mit Hilfe eines Plasmas zu reinigen. Anschließend wird zur Abscheidung einer Titanmetallschicht eine Gleichspannung von ca. 300 V bis 400 V bei 6 A an die Targets angelegt, und an den Substrathalter eine Vorspannung von bis zu -100 V.

40 [0039] Nach fünf Minuten wird dem Argongas 20 Minuten lang Stickstoff zugemischt, um eine Titannitridschicht zu bilden. Unter Zufuhr eines Gemisches von Stickstoff, Acetylen und dem Argongasträger wird dann 20 Minuten lang eine Titancarbonitrid-Schicht abgeschieden, und anschließend innerhalb von weiteren 20 Minuten eine Ti-a-C:H-Schicht, also eine titanhaltige amorphe Kohlenstoffschicht mit durch Wasserstoff abgesättigten freien Kohlenstoff-Valenzen und kontinuierlich abnehmenden Titangehalt. Die Schichtdicke der so gebildeten magnetrongesputterten Schicht beträgt ca. 45 4  $\mu\text{m}$ .

[0040] Ein Teil der Probekörper wurde anschließend in die Vakumbeschichtungskammer einer lasergesteuerten Bogenentladungsverdampfungsanlage gemäß WO 98/02596 gegeben, deren beide Quellenkammern mit einer walzenförmigen Kathode aus hochreinem Titan bzw. Elektrodengraphit versehen sind, und an die zusätzlich eine Plasmastrahlquelle angeflanscht ist.

50 [0041] Unter Zufuhr von Argon zur Plasmastrahlquelle werden bei einem Druck von  $10^{-3}$  mbar der Substrathalter und die daran befestigten Probekörper mit einem Plasmastrahl hoher Energie und Stromdichte beschossen, um die Oberflächenoxidschicht auf der magnetrongesputterten Schicht zu entfernen.

55 [0042] Die Beschichtungskammer wird dann auf  $10^{-5}$  mbar evakuiert, und mit einem gepulsten Laserstrahl (Nd-YAG-Laser, Wellenlänge 1,06  $\mu\text{m}$ , Impulslänge 90 ns, Impulsenergie > 15 mJ, Leistungsdichte im Focus  $> 5 \times 10^8 \text{ Wcm}^{-2}$ ) wird zuerst auf der rotierenden walzenförmigen Titankathode durch achsparallele hin- und hergehende Bewegung des Laserstrahls ein Laserplasma gezündet. Die Kathode und Anode sind mit einer gepulsten Stromquelle verbunden, so daß ein Bogenplasma gezündet werden kann, in dem ein maximaler Bogenstrom von 1,5 kA bei einer Brennspannung von ca. 60 V fließt. Diese Anlagenparameter bleiben so lange unverändert, bis die Dicke der Titanschicht am Probekörper ca. 20 nm beträgt. Anschließend wird unter vergleichbaren Bedingungen die Graphitkathode mit dem Laserstrahl bestrahlt, 60 um eine Kohlenstoffschicht mit einer Dicke von 400 nm zu bilden. Dieser Vorgang wird wiederholt, sodass eine Schichtfolge aus jeweils zwei sich abwechselnden Titanschicht und Kohlenstoffschichten gebildet wird, mit einer Titanschicht als innerster und einer Kohlenstoffschicht als äußerster Schicht. Die Gesamtschichtdicke der durch lasergesteuerte Vakumbogenentladungsverdampfung gebildeten Schicht beträgt etwa 1  $\mu\text{m}$ .

65 [0043] Von den durch kombiniertes Magnetronputtern und lasergesteuertes Vakumbogenentladungsverdampfen beschichteten Probekörpern wurde die Mikrohärte der Beschichtung sowie deren Haftung, Reibwert und Verschleißkoeffizient bestimmt. Die Bestimmung der Haftung erfolgte nach dem Rockwell-Test (VDI-Richtlinie 3198/1991), wonach HF1 "eine sehr gute", HF2 "eine gute" und z. B. HEG "eine ungenügende Haftung" der Schicht bedeuten. Die Reibwerte wurden im ungeschmierten Zustand unter normalen Laborbedingungen (25% relative Feuchte, 22°C) mit Linearhüben

# DE 100 23 122 A 1

über 5 mm mit einer 100Cr-6-Kugel als Gegenkörper und mit einer Flächenpressung von  $300 \text{ Nmm}^{-2}$  bestimmt. Die Summe der Verschleißvolumina von Kugel und beschichtetem Probekörper wird normiert, auf die Flächenpressung und die Verschleißspurlänge und anschließend als sogenannter Verschleißkoeffizient angegeben.  
 [0044] Die Ergebnisse sind in der nachstehenden Tabelle 1 angegeben.

5

## Beispiel 2 (Vergleich)

[0045] Bei einem Teil der Probekörper erfolgte die Bestimmung der Mikrohärte der Beschichtung sowie deren Haftung, Reibwert und Verschleißkoeffizient unmittelbar nach dem Magnetronputtern, d. h. sie wurden keiner lasergesteuerten Bogenentladungsverdampfung unterworfen. Die Ergebnisse sind in der nachstehenden Tabelle 1 angegeben.

10

## Beispiel 3 (Vergleich)

[0046] Statt magnetrongesputterter Probekörper wurden in die lasergesteuerte Vakuumbogenentladungsverdampfungs-Anlage Probekörper gegeben, die vorher lediglich mit einem Lösungsmittel im Ultraschallbad gereinigt worden sind. Diese Probekörper wurden dann in gleicher Weise einer lasergesteuerten Vakuumbogenentladungsverdampfung unterworfen, wie in Beispiel 1 beschrieben. Die Ergebnisse sind in der nachstehenden Tabelle 1 angegeben. Zudem war ein Versagen unter Belastung festzustellen.

15

## Beispiel 4, 5 und 6 (Vergleich)

20

[0047] Die Beispiele 1, 2 und 3 wurden wiederholt, jedoch wurden statt Probekörpern aus einer Aluminiumlegierung Stahlscheiben verwendet. Außerdem wurden die Reibwerte bei einer Flächenpressung von  $950 \text{ Nmm}^{-2}$  ermittelt. Die Ergebnisse sind in der nachstehenden Tabelle 2 zusammengefaßt.

[0048] Wie aus Tabelle 1 hervorgeht, weist die erfundungsgemäße Kombinationsschicht eine hohe Härte, gute Haftung und einen so niedrigen Verschleißkoeffizienten wie die Magnetronputter-Schicht auf, insbesondere aber einen Reibwert, der wesentlich niedriger ist als der Reibwert der Magnetronputter-Schicht oder der Laser-Arc-Schicht, sodass hinsichtlich des Reibwertes ein überadditiver Effekt festzustellen ist. Demgegenüber geht aus der Tabelle 2 hervor, dass bei der Kombinationsschicht auf Stahl die Werte der zuletzt aufgetragenen Laser-Arc-Schicht entsprechen.

30

Tabelle 1

Beschichtete Probekörper aus einer Aluminiumlegierung

Beispiel	Beispiel 1 (Erfundung) Kombinations- schicht	Beispiel 2 (Vergleich) Magnetronput- ter-Schicht	Beispiel 3 (Vergleich) Laser-Arc- Schicht
Härte [GPa]	40	20	50
HF-Klasse	2	2	2
Reibwert	0,17	0,27	0,45
Verschleiß- koeffizient [ $\text{mm}^3 \text{N}^{-1} \text{m}^{-1}$ ]	$1,5 \cdot 10^{-6}$	$1,5 \cdot 10^{-6}$	$8,2 \cdot 10^{-4}$

35

40

45

50

55

60

65

# DE 100 23 122 A 1

Tabelle 2

Beschichtete Probekörper aus Stahl

5	Beispiel	Beispiel 4 (Vergleich)	Beispiel 5 (Vergleich)	Beispiel 6 (Vergleich)
10	Kombinations- schicht	Magnetronspur- ter-Schicht	Laser-Arc- Schicht	
15	Härte [Gpa]	40	20	50
20	HF-Klasse	2	1	2
25	Reibwert	0,13	0,20	0,13
30	Verschleiß- koeffizient [mm <sup>3</sup> N <sup>-1</sup> m <sup>-1</sup> ]	1 · 10 <sup>-7</sup>	7 · 10 <sup>-7</sup>	1 · 10 <sup>-7</sup>

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer verschleiß- und reibarmen Beschichtung auf Leichtmetallbauteilen durch physikalische Dampfphasen-Abscheidung, dadurch gekennzeichnet, dass auf das Bauteil (1) eine erste Schicht (2) aus einem Metall, Metallcarbid, Metallnitrid, Metallcarbonitrid, Metallborid und/oder Metallsilicid durch Magnetron-sputtern und auf die erste, magnetrongesputterte Schicht (2) eine zweite Schicht (3) durch lasergesteuerte Vakuum-bogenentladungsverdampfung aufgetragen wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die zweite Schicht (3) eine an die magnetrongesputterte Schicht (2) angrenzende Schicht (8) aus Metall und eine äußere, zuletzt abgeschiedene Schicht (13) aus Kohlenstoff aufweist.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die erste, magnetrongesputterte Schicht (2) aus einer an das Bauteil (1) angrenzenden Schicht (4) aus Metall und wenigstens einer weiteren Schicht aus Metallcarbid, Metallnitrid, Metallcarbonitrid, Metallborid und/oder Metallsilicid besteht.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die äußere, zuletzt durch Magnetronspurtern aufgetragene Schicht (7) aus Metallcarbid, Metallnitrid, Metallborid oder Metallsilicid, gegebenenfalls auch Kohlenstoff, besteht.
5. Verfahren nach Anspruch 3 und 4, dadurch gekennzeichnet, dass zwischen der an das Bauteil (1) angrenzenden Schicht (4) aus Metall und der äußeren Schicht (7) mehrere unterschiedliche Schichten (5) aus der Gruppe: Metallcarbid, Metallnitrid, Metallcarbonitrid, Metallborid und Metallsilicid aufgebracht werden.
6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Metall der an das Bauteil (1) angrenzenden Schicht (4) und das Metall der Metallcarbid-, Metallnitrid-, Metallcarbonitrid-, Metallborid- und/oder Metallsilicid-Schicht ein Metall der Gruppe III-B, IV-A, V-A oder VI-A des Periodensystems ist.
7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Metall der Gruppe III-B Aluminium ist.
8. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass das Metall der Gruppe IV-A Titan ist.
9. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Metall der Gruppe V-A Tantal ist.
10. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass das Metall der Gruppe VI-A Chrom, Molybdän oder Wolfram ist.
11. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die erste, magnetrongesputterte Schicht (2) eine Schichtdicke von mindestens 1 µm aufweist.
12. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die erste, magnetrongesputterte Schicht (2) eine Schichtdicke von höchstens 20 µm aufweist.
13. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die durch lasergesteuerte Bogenentladungsverdampfung aufgebrachte, zweite Schicht (3) aus mehreren abwechselnd angeordneten Metallschichten (8, 9, 10) und Kohlenstoffschichten (11, 12, 13) besteht.
14. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Metall der wenigstens einen Metallschicht (8, 9, 10) der durch lasergesteuerte Bogenentladungsverdampfung aufgetragenen, zweiten Schicht (3) ein Metall der Gruppe III-B, IV-A, V-A oder VI-A des Periodensystems ist.
15. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass das Metall der Gruppe III-B Aluminium ist.
16. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass das Metall der Gruppe IV-A Titan ist.
17. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass das Metall der Gruppe V-A Tantal ist.
18. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass das Metall der Gruppe VI-A Chrom, Molybdän oder Wolfram ist.

# DE 100 23 122 A 1

19. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die durch lasergesteuerte Bogenentladungsverdampfung aufgetragene, zweite Schicht (3) eine Schichtdicke von wenigstens 50 nm aufweist.  
20. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die durch lasergesteuerte Bogenentladungsverdampfung aufgetragene, zweite Schicht eine Schichtdicke von höchstens 5 µm aufweist.  
21. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das zu beschichtende Leichtmetallbauteil (1) aus Aluminium, Magnesium oder Titan oder einer Aluminium-, Magnesium- oder Titan-Legierung besteht.

5

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

